PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-104747

(43) Date of publication of application: 22.04.1997

(51)Int.CI. C08G 64/40

(21)Application number: 07-288133

(71)Applicant: IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing: 11.10.1995

(72)Inventor: TANAKA HIROSHI

SAITO EIZO

HIRONAKA TAKANORI

(54) PRODUCTION OF PURIFIED POLYCARBONATE SOLUTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively remove impurities, esp. impurities contained in supersaturation water, from a crude polycarbonate soln. to thereby obtain a purified polycarbonate soln. improved in quality.

SOLUTION: A purified polycarbonate soln. is produced by washing a crude polycarbonate soln. obtd. by completing interfacial polycondensation. After the crude soln. is washed with water under stirring, the soln. contg. washing water is kept standing or is centrifuged to be separated into a watery phase and an org. phase contg. the polycarbonate. The org. phase is filtered through a filter having a pore size of $20-180\,\mu$ m at a flow rate of $60-1,000\,\text{mm/min}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3182327

[Date of registration]

20.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-104747

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

FΙ

NPY

技術表示箇所

C08G 64/40

NPY

C 0 8 G 64/40

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 6 頁)

(21) 出願番号

特顯平7-288133

(22)出顧日

平成7年(1995)10月11日

(71) 出顧人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72)発明者 田中 洋志

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油

化学株式会社内

(72)発明者 斉藤 栄蔵

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油

化学株式会社内

(72) 発明者 弘中 孝典

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油

化学株式会社内

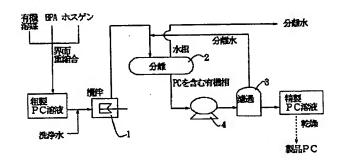
(外1名) (74)代理人 弁理士 久保田 藤郎

(54) 【発明の名称】 精製ポリカーポネート溶液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリカーボネート溶液中、特にその過飽和水 分中に含まれる不純物が有効に除去され、品質の向上が 図られた精製ポリカーボネート溶液を効率良く製造する 方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 界面重縮合法による重縮合反応が終了し た粗製ポリカーボネート溶液を洗浄し、精製ポリカーボ ネート溶液を製造する方法において、界面重縮合法によ る重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗 浄水により攪拌下に洗浄した後、洗浄水を含む粗製ポリ カーボネート溶液を、静置分離又は遠心分離により、水 相とポリカーボネートを含む有機相とに分離し、次いで 前記ポリカーボネートを含む有機相を、孔径20~18 0 μmの濾過フィルターを用い、かつ濾過流速60~1 000mm/minの条件にて濾過することを特徴とす る精製ポリカーポネート溶液の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗浄し、精製ポリカーボネート溶液を製造する方法において、界面重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗浄水により攪拌下に洗浄した後、洗浄水を含む粗製ポリカーボネート溶液を、静置分離又は遠心分離により、水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離し、次いで前記ポリカーボネートを含む有機相を、孔径20~180μmの濾過フィルターを用い、かつ濾過流速60~1000mm/minの条件にて濾過することを特徴とする精製ポリカーボネート溶液の製造方法。

1

【請求項2】 洗浄水が、水,アルカリ性水,酸性水のいずれか又はいずれかの2種若しくは3種の組み合わせである請求項1記載の方法。

【請求項3】 攪拌下の洗浄を、攪拌動力0.1 (KW/[m³/hr])以上にて行なう請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は精製ポリカーボネート溶液の製造方法に関し、不純物が有効に除去され、品質の向上が図られた精製ポリカーボネート溶液を効率良く製造する方法に関する。

[0002]

【従来の技術】現在、ポリカーボネートの製造方法として、塩化メチレンを溶剤として使用した界面重縮合法 (いわゆるホスゲン法) による製造方法が広く実施されている。この方法では、重縮合反応終了後、不純物を多く含むポリマー溶液 (粗製ポリカーボネート溶液) が得られるため、多くの工程による様々な洗浄方法が検討されている。通常では、その粗製ポリカーボネート溶液を、アルカリ性水、酸性水、純水等によって洗浄し、さらに遠心分離、静置分離等にて洗浄水を分離除去し、精製ポリカーボネート溶液を得ているが、精製ポリカーボネート溶液中の過飽和水分を完全に除去することはできなかった。

【0003】このポリカーボネート溶液中に含まれる過 飽和水分には、ポリカーボネートの物性上悪影響を及ぼ す不純物が多く含まれており、洗浄水分離後のポリカー ボネート溶液中の過飽和水分量を除去し、飽和水分量ま で低下させることは、ポリカーボネートの品質を向上さ せることになる。

【0004】ポリカーボネート溶液と洗浄水との混合液の分離には、遠心分離機等を用いた分離が有効であるが、設備コストの面から静置分離が採用される場合も多い。しかしながら、いずれの分離においても、ポリカーボネート溶液中の過飽和水分は完全には除去することができず、ひいてはポリカーボネートの物性上悪影響を及はす不純物を完全に除去することはできなかった。

【0005】このようなポリカーボネート溶液中に含ま 50

れる不純物を除去する方法として、ホスゲン法によって得たポリカーボネートを含む反応液を、第1の濾材層を通過させることにより巨大水滴とし、次いで疎水性濾材からなる第2の濾材層と接触させ、ポリカーボネート溶液のみを通過させることによって、水相除去を行なう方法が提案されている(特公昭59-22733号公報)。この方法によれば、有機相中に含まれる水溶性不純物を除去しうるものの、濾材層孔径が小さく、通液可能量が少ないため、設備が大きくなってしまうという欠10点がある。

【0006】また、ホスゲン法によって得たポリカーボネートを含む反応液より水相を除去した後、有機溶剤からポリカーボネートを単離するポリカーボネートの製造法において、ポリテトラフルオロエチレン製濾材層に、ポリカーボネート、水、有機溶剤および不純物からなる上記反応液を通過させた後、上記の水相除去を行う方法が提案されている(特公昭59-29603号公報)。しかしながら、この方法の場合には、反応液を静置分離等することなく、直接濾材層を通過させているため、違いしながら、直接濾材層を通過させているため、違に時間がかかるという問題がある。また、前記方法と同様に、この方法の場合、遠材層孔径が小さく、通液可能量が少ないため、設備が大きくなるという欠点がある。さらに、有機相及び水相混合物の濾過であるため、有機相中の過飽和水分の除去が不充分で、不純物の除去が充分でない等の欠点がある。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した如き従来の欠点を解消し、ポリカーボネート溶液中、特にその過飽和水分中に含まれる不純物が有効に除去され、品質の向上が図られた精製ポリカーボネート溶液を効率良く製造する方法を提供することを目的とするものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、界面 重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗浄し、精製ポリカーボネート溶液を製造する方法において、界面重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を洗浄水により攪拌下に洗浄した後、洗浄水を含む粗製ポリカーボネート溶液を、静置分離又は遠心分離により、水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離し、次いで前記ポリカーボネートを含む有機相を、孔径20~180µmの濾過フィルターを用い、かつ濾過流速60~1000mm/minの条件にで濾過することを特徴とする精製ポリカーボネート溶液の製造方法を提供するものである。

[0009]

【発明の実施の形態】以下、本発明の方法を、図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の方法のフローシートである。

【0010】本発明の方法において使用される粗製ポリ

カーボネート溶液は、界面重縮合法(ホスゲン法)による重縮合反応によって得られるものであり、溶媒として 実質的に水に不溶な有機溶媒に溶解された状態のもので ある。このような粗製ポリカーボネート溶液は、例えば ビスフェノールAの水溶液に溶媒として塩化メチレンを 加え、攪拌しながらホスゲンを吹き込むことにより、重 縮合反応を進行させ、完結させることによって得ること ができる。この重縮合反応の条件は常法に従って行なえ ば良い。

【0011】本発明の方法において使用されるボリカー 10 ボネートとしては、ビスフェノールAを主体として製造された通常型のポリカーボネートの他、分岐型のポリカーボネート、臭素や塩素を含むハロゲン型のポリカーボネート、その他コモノマーを使用した共重合型ポリカーボネート等の特殊ポリカーボネートでも良い。また、溶媒として、実質的に水に不溶な有機溶媒が用いられる。具体的には例えば、塩化メチレン,クロロエタン等の塩素系炭化水素、クロロベンゼン等の芳香族系の溶媒を、単独で、或いは混合溶媒として使用することができる。【0012】製造されるポリカーボネートの分子量としては、溶液として取り扱えるものであれば特に制限はないが、通常は粘度平均分子量Mv=1000~100,000(-)、好ましくはMv=2000~50,00

【0013】上記ポリカーポネート溶液の濃度としては、通常、30重量%以下、好ましくは25重量%以下である。30重量%を超えると、溶液の粘度が高過ぎるため好ましくない。但し、加圧・加熱して、相対的に粘度を低下させる場合は、この限りではない。

0 (一) である。

【0014】重縮合反応終了時の粗製ポリカーボネート 溶液には、ポリカーボネートと水と有機溶媒の他に、通常、未反応のモノマー類としてのフェノール類 (例えば、ビスフェノールAやパラターシャリーブチルフェノールなど)、強アルカリとしての水酸化ナトリウム、触媒として使用される第三級又は第四級アンモニウム塩 (例えば、トリエチルアミン)、重合による副生成物の塩類 (例えば、塩化ナトリウム)等の不純物が含まれている。

【0015】これらの不純物を除去するため、洗浄水による洗浄が行なわれ、一般に、未反応モノマーの除去には、水又はアルカリ性水が、触媒及びアルカリの除去には酸性水が、塩類及びアルカリの除去には純水が、それぞれ用いられている。

【0016】本発明の方法においては、上記の如き界面 重縮合法による重縮合反応が終了した粗製ポリカーボネート溶液を、まず洗浄水により攪拌下に洗浄する。ここ で洗浄水による洗浄は、界面重縮合法に使用した原料に 応じて、洗浄水を選択し得る。従って、水アルカリ性 水,酸性水のいずれか又はいずれか2種類の洗浄水を使 用した洗浄工程の組み合わせ、若しくは3種類の洗浄水 50

を使用した洗浄工程の組み合わせの場合があるが、本発明の方法は、いずれの場合にも適用可能である。

【0017】洗浄の目的により選択した洗浄液を粗製ポリカーボネート溶液に添加混合し、攪拌下に洗浄する場合、攪拌動力 $P v = 0.1 (KW/[m^3/hr])$ 以上、好ましくは0.5~2 $(KW/[m^3/hr])$ にて行なう。ここで攪拌動力 P vが0.1 $(KW/[m^3/hr])$ 未満であると、所定の洗浄効果が得られないため好ましくない。なお、粗製ポリカーボネート溶液と水の相は、順相で実施する。

【0018】上記混合溶液中の水の容積量としては、1~50vol%、好ましくは5~40vol%である。水の容積量が1vol%未満では、粗製ポリカーボネート溶液に対し、洗浄水が少なく、洗浄の効果が表れない。また、水の容積量が50vol%を超えると、一般に順相に保持することが困難となる。一般には、最初に少量の洗浄液を添加し、順相としておき、更に洗浄水を添加する方法が、水相比を高く取りやすい。

【0019】また、粗製ポリカーボネート溶液と洗浄水とを攪拌する機器(図1における攪拌混合機1)としては、液一液の攪拌混合に使用される如何なる機器も使用可能であるが、設備コストの点で、通常の攪拌槽以外に、インラインミキサー、スタティックミキサー、オリフィス等が好適である。

【0020】次に、第一段階の分離として、上記の如く 攪拌混合機1で攪拌混合された粗製ポリカーボネート溶 液と洗浄水との混合物(洗浄水を含む粗製ポリカーボネ ート溶液)を、静置分離又は遠心分離により、水相とポ リカーボネートを含む有機相とに分離する。図1中、符 号2が静置分離槽又は遠心分離機を示している。

【0021】上記第一段階の分離(静置分離又は遠心分離)で分離された、ポリカーボネートを含む有機相中には、分離しきれない微量の水分が存在する。なお、粗製ポリカーボネート溶液と洗浄水との完全分離(つまり、飽和水分量までの分離)は、静置分離槽では静置時間を長くすることにより、また、遠心分離機においては回転数の増加等により対応可能であるが、機器性能及び設備コスト等の問題から、実際上は採用は不可能である。

【0022】このため、第二段階の分離として、このポリカーボネートを含む有機相を、特定の濾過フィルターを用い、特定の濾過流速にて濾過することにより、微量水分(ポリカーボネートを含む有機相中にある過飽和水分)を除去する。図1中、符号3が濾過フィルターである。

【0023】ここで濾過フィルター1の材質としては特に制限はないが、通常、ポリエチレン、ポリプロピレン、珪藻土、濾紙及びポリテトラフルオロエチレンよりなる群から選ばれたものが用いられ、特にポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、濾過フィルター1の孔径は $20\sim180~\mu$ m、好ましくは $50\sim100~\mu$ mである。

5

【0024】ここで濾過フィルター1としては、ラインフィルターが用いられる。また、濾過流速は60~1000mm/min、好ましくは300~800mm/minとすることが必要である。濾過流速が60mm/minより遅いと、フィルター1本当たりの通液量が増え、設備が大きくなる。一方、濾過流速が1000mm/minより速いと、不純物の除去効率が低下する。上記の如き濾過流速を確保するために、必要に応じて、ポンプ4などを用いると良い。

【0025】以上の操作により、精製ポリカーボネート溶液中の水分量は飽和分に達し、かつ、不純物の少ない清澄な精製ポリカーボネート溶液が得られる。なお、濾過フィルター通液時に排出される分離水は、静置分離槽又は、遠心分離機2の入口へリサイクルすることにより、有効利用が可能である。

【0026】以上の如くして、目的とする精製ポリカーボネート溶液を得ることができる。この精製ポリカーボネート溶液を常法に従い、蒸発濃縮乾燥させることにより、有機溶媒(塩化メチレンなど)を除去すると、ポリカーボネートが得られる。すなわち、この精製ポリカーボネート溶液から、有機溶媒を除去することにより、いわゆるエンジニアリングプラスチックとして有用なポリカーボネートを得ることができる。なお、蒸発濃縮乾燥させるのではなく、ポリカーボネートを溶かさず、使用した有機溶媒を溶かす有機溶媒(例えば、アセトンなど)を用いることにより、ポリカーボネートを沈澱させて、これを単離することもできる。

[0027]

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明の範囲はこれによって制限されるものではない。

【0028】 実施例1

(1) 粗製ポリカーボネート溶液の製造

塩化メチレン、ビスフェノールA及びホスゲンを用いた 界面重縮合法によって、ポリカーボネートの合成反応を 実施し、最終のポリカーボネートエマルジョンを遠心分 離することで、ビスフェノールAを31(wt-ppm)、ト リエチルアミンを45(wt-ppm)等を含む粗製ポリカー ボネート溶液(ポリカーボネート粘度平均分子量Mv= 26500、濃度25.0wt%)を得た。

【0029】(2)洗浄

この溶液をアルカリ性水で洗浄するために、pH=12.5に調整したカセイソーダ溶液を用い、かつ粗製ポリカーボネート溶液相が80vol%、水相が20vol%となるように、各々200(リットル/hr)、50(リットル/hr)の供給速度で、攪拌混合機1としてのパイプラインホモミキサー(特殊機化工業(株)製)に供給し、攪拌強度として0.6(KW[m³/hr])の条件にて攪拌下に洗浄した。

【0030】(3)第一段階の分離(遠心分離)

次に、上記の如く攪拌混合機1で攪拌混合された粗製ポリカーポネート溶液と洗浄水との混合物 (洗浄水を含む粗製ポリカーポネート溶液) を、遠心分離機 (日立製作所製ウルトレックスUEM90型) を用いて、水相とポリカーポネートを含む有機相とに分離したところ、ポリ

リカーボネートを含む有機相とに分離したところ、ポリカーボネートを含む有機相中の水分量は3500 (wt-ppm) であった。

【0031】(4) 第二段階の分離(濾過フィルターによる濾過)

さらに、遠心分離後のポリカーボネートを含む有機相を、3 (リットル/min)の供給速度で孔径20μmの濾過フィルター3 (ポリプロピレン製) に通液し、第1表に示す濾過流速にて濾過し、精製ポリカーボネート溶液を得た。この精製ポリカーボネート溶液中の水分量を測定したところ、2200 (wt・ppm) であった。このときの精製ポリカーボネート溶液温度における塩化メチレンの飽和水分量は2170 (wt・ppm) であり、精製ポリカーボネート溶液中の過飽和水分量が除去できていることを確認した。また、残留ビスフェノールA量が充分に低減できていることを確認した。これらの結果を第1表に示す。

【0032】実施例2

実施例1において、アルカリ性水による洗浄後濾過を行 なった粗製ポリカーポネート溶液中のトリエチルアミン 量を測定したところ、32 (wt-ppm) であり、この溶液 を更に酸洗浄を実施することとした。洗浄水には、塩酸 でpH=2に調整した酸性水を使用した。洗浄後のポリ マー溶液を静置分離槽で水相とポリカーボネートを含む 有機相とに分離したところ、ポリカーボネートを含む有 機相中の水分量は4000 (wt·ppm) であった。静置分 離後のポリカーボネートを含む有機相を、3(リットル /min)の供給速度で孔径20μmの濾過フィルター3 (ポリプロピレン製)に通液し、第1表に示す濾過流速 にて濾過し、精製ポリカーボネート溶液を得た。この精 製ポリカーボネート溶液中の水分量を測定したところ、 2200 (wt ppm) であり、精製ポリカーボネート溶液 中の過飽和水分量が除去できていることを確認した。ま た、残留ビスフェノールA量等についても測定した結 40 果、残留ビスフェノールA量が充分に低減できているこ とを確認した。これらの結果を第1表に示す。

【0033】実施例3

実施例2において、酸洗浄後濾過を行なった粗製ポリカーボネート溶液中のNa量とFe量とを測定したところ、それぞれ1(wt-ppm)、0.8(wt-ppm)であり、この粗製ポリカーボネート溶液に対し、更に純水による洗浄を実施することとした。純水による洗浄後のポリマー溶液を静置分離槽で水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離したところ、ポリカーボネートを含む有機相とに分離したところ、ポリカーボネートを含む有機

7

後のポリカーボネートを含む有機相を、3 (リットル/min)の供給速度で孔径20μmの濾過フィルター3 (ポリプロピレン製)に通液し、第1表に示す濾過流速にて濾過し、精製ポリカーボネート溶液を得た。この精製ポリカーボネート溶液中の水分量を測定したところ、2200(wt・ppm)であり、精製ポリカーボネート溶液中の過飽和水分量が除去できていることを確認した。また、残留ビスフェノールA量等についても測定した結果、残留ビスフェノールA量が充分に低減できていることを確認した。これらの結果を第1表に示す。さらに、残留と残留下・量が共に充分に除去できていることを確認した。

【0034】実施例4,5及び比較例1

実施例1において、濾過フィルターの孔径を第1表に示したサイズのものにしたこと以外は、実施例1と同様にして行ない、同様に評価した。結果を第1表に示す。

【0035】実施例6及び比較例2

* 実施例1において、濾過流速を第1表に示したようにしたこと以外は、実施例1と同様にして行ない、同様に評価した。結果を第1表に示す。

【0036】実施例7,8

実施例2において、濾過フィルターの孔径を第1表に示したサイズのものにしたこと以外は、実施例2と同様にして行ない、同様に評価した。結果を第1表に示す。

【0037】実施例9,10

実施例3において、濾過フィルターの孔径を第1表に示したサイズのものにしたこと以外は、実施例3と同様にして行ない、同様に評価した。結果を第1表に示す。

【0038】比較例3

実施例1において、濾過フィルターを用いなかったこと 以外は、実施例1と同様にして行ない、同様に評価し た。結果を第1表に示す。

[0039]

【表1】

第1表

				弟	l 表					
	洗净方法	第一段階	第一段階分別 分割後の 水分量 (Wi-ppm)	第二段階の分割条件		熟數	精製ポリカーボネート溶液中の不純物(wt-ppm)			
				海過流速 (m/min)	建過程	(wt-ppm)	EXT=1-N A	りばがシ	441774	鉄
実施例1	別がある	遠心分離	3500	540	20	2200	2.0	32.0	1.0	0.8
実施例2	71/01/洗+酸洗	静置分離	4000	540	20	2200	2.0	0.1 >	1.0	0.8
実施例3	7m//洗+面洗 +水洗	静置分離	3500	540	20	2200	2.0	0.1 >	0.04	0.01>
実施列4	アががわる	遠心分離	3500	540	90	2400	3.0	32.0	1.0	0.8
実施例5	7かめのみ	遠心分離	3500	540	150	2600	5.0	32.0	1.0	0.8
比較例1	7個洗のみ	遠心分離	3500	540	200	3000	15.0	32.0	1.0	0.8
実施例8	71が洗のみ	遠心分離	3500	900	20	2400	3.0	32.0	1.0	0.8
比較列2	がかめる	遠心分離	3500	1200	20	2800	10.0	32.0	1.0	0.8
実施例7	7000洗+酸洗	静置分離	4000	540	90	2400	20	0.1 >	1.0	0.8
実施例8	76/10代+酸洗	静置分離	4000	540	150	2500	20	0.1 >	1.0	0.8
実施例9	714月光十 型 光 十水洗	静置分離	3500	540	90	2200	20	0.1 >	0.06	0.01
実施列10	7m加洗+截洗 +水洗	静置分離	3500	540	150	2400	2.0	0.1 >	0.08	0.1
比較例3	ががあっる	遠心分離	3500			_	30.0	45.0	1.0	0.8

[0040]

【発明の効果】本発明の方法によれば、ポリカーボネート溶液中、特にその過飽和水分中に含まれる不純物が有効に除去され、品質の向上が図られた精製ポリカーボネート溶液を効率良く製造することができる。

【0041】すなわち、本発明の方法によれば、粗製ポリカーボネート溶液を洗浄水により攪拌下に洗浄した後、洗浄水を含む粗製ポリカーボネート溶液を、静置分離又は遠心分離し、次いで分離されたポリカーボネートを含む有機相を特定の濾過フィルターを用い、かつ、特定の濾過流速にて濾過することにより、有機相中の過飽和水分を除去し、その結果、過飽和水分中の不純物を有効に除去することができる。

【0042】また、本発明の方法によれば、特定の濾過フィルターを用いているため、従来に比し、格段に速い濾過速度で濾過することができる。さらに、本発明の方法は、比較的簡単な装置により実施することができるため、設備コストを削減することができるという実益もある。

【0043】従って、本発明の方法によれば、最終的にはポリカーボネート中の不純物が除去され、品質の向上が図られたポリカーボネートを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の方法のフローシートである。 【符号の説明】

50 1 攪拌混合機

10

9

- 2 静置分離槽又は遠心分離機
- 3 濾過フィルター

4 ポンプ

【図1】

